

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-328483

(43) 公開日 平成9年(1997)12月22日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 413/12	2 1 3		C 0 7 D 413/12	2 1 3
	2 6 1			2 6 1
	3 0 7			3 0 7
	3 3 3			3 3 3
A 0 1 N 43/78			A 0 1 N 43/78	A
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 18 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-148952

(22) 出願日 平成8年(1996)6月11日

(71) 出願人 000001856

三共株式会社

東京都中央区日本橋本町3丁目5番1号

(72) 発明者 米田 隆実

滋賀県野洲郡野洲町野洲1041 三共株式会社内

(72) 発明者 水貝 宗治

滋賀県野洲郡野洲町野洲1041 三共株式会社内

(72) 発明者 門谷 淳二

滋賀県野洲郡野洲町野洲1041 三共株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大野 彰夫 (外2名)

最終頁に続く

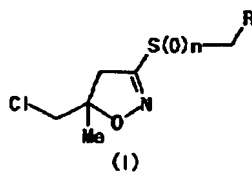
(54) 【発明の名称】 除草性イソオキサゾリン誘導体

(57) 【要約】

【課題】優れた除草活性を有する新規な2-イソオキサゾリン誘導体を見出すこと。

【解決手段】一般式 (I)

【化1】

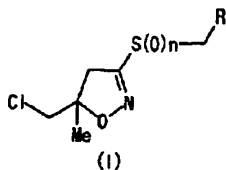


[R = フリル基、チエニル基、イソオキサゾリル基等、
n = 0、1、2] で表わされる化合物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (I)

【化 1】



【式中、Rは、ピリジル基、フリル基、チエニル基、イ
ソオキサゾリル基、チアゾリル基、チアジャゾリル基、
ベンゾチアゾリル基又はベンゾフリル基（当該ピリジル
基、フリル基、チエニル基、イソオキサゾリル基、チア
ゾリル基、チアジャゾリル基、ベンゾチアゾリル基及び
ベンゾフリル基は、下記置換基群 a から選ばれる同一又
は異なった 1 又は 2 個の置換基により置換されていても
よい）を示し、n は 0、1 又は 2 を示す。

（置換基群 a）ハロゲン原子、低級アルキル基、低級ア
ルコキシ基で表わされる化合物。

【請求項 2】 n が 2 である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】 置換基群 a が塩素原子、メチル基、メトキ
シ基である、請求項 1 又は 2 に記載の化合物。

【請求項 4】 R がフリル基、チエニル基又はイソオキサ
ゾリル基である、請求項 1 乃至 3 に記載の化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、優れた除草活性を
有する新規なイソオキサゾリン誘導体に関する。

【0002】

【従来の技術】 これまで、除草活性を有する 2-イソオ
キサゾリン骨格を有する化合物は、EP 334120A
1 及び EP 514987A1 に記載されている。

【0003】 しかし、EP 334120A1 に記載の化
合物は、2-イソオキサゾリン環 3 位の置換基が、アル
キル、シクロアルキル、置換フェニル、5 員及び 6 員ヘ
テロ環である化合物であり、2-イソオキサゾリン環 3
位の置換基がスルフィド、スルホキシド、スルホンであ
る本願化合物とは、構造が全く異なる。また、EP 51
4987A1 に記載の化合物は、2-イソオキサゾリン
環 3 位の置換基が置換フェニル基である化合物のみであ
り、やはり本願化合物とは、構造が全く異なる。

【0004】 さらに、2-イソオキサゾリン環を有する
化合物が、特開平 5-105672 号公報に記載されて
いるが、これら化合物はすべてイソオキサゾリン環 5 位
の置換基がシアノ基である化合物であり、この点本願化
合物と構造上全く異なる。さらに、当該特開平 5-10
5672 号公報には、除草活性については何ら記載され
ていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者等は、2-イ

ソオキサゾリン環を有する誘導体の合成とその生物活性
について永年に亘り鋭意研究を行なった結果、既知の化
合物とは構造を異にした、新規な 2-イソオキサゾリン
誘導体が、優れた除草活性を有することを見出し、本発
明を完成した。

【0006】

【発明の構成】

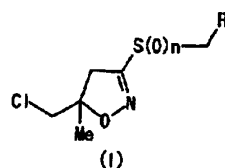
【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、下記一般式

(I)

【0008】

【化 2】



【0009】 【式中、Rは、ピリジル基、フリル基、チ
エニル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、チア
ジャゾリル基、ベンゾチアゾリル基又はベンゾフリル基
（当該ピリジル基、フリル基、チエニル基、イソオキサ
ゾリル基、チアゾリル基、チアジャゾリル基、ベンゾチ
アゾリル基及びベンゾフリル基は、下記置換基群 a から
選ばれる同一又は異なった 1 又は 2 個の置換基により置
換されていてもよい）を示し、n は 0、1 又は 2 を示
す。

【0010】 （置換基群 a）ハロゲン原子、低級アルキ
ル基、低級アルコキシ基で表わされる化合物である。

【0011】 本願において、「ハロゲン原子」とは、弗
素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子である。置換基
群 a において、好適には弗素原子、塩素原子であり、更
に好適には塩素原子である。

【0012】 本願において、「低級アルキル基」とは、
例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、
n-ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、n-
ペンチル、イソペンチル、2-メチルブチル、ネオペ
ンチル、1-エチルプロピル、n-ヘキシル、4-メチ
ルペンチル、3-メチルペンチル、2-メチルペンチ
ル、1-メチルペンチル、3, 3-ジメチルブチル、
2, 2-ジメチルブチル、1, 1-ジメチルブチル、
1, 2-ジメチルブチル、1, 3-ジメチルブチル、
2, 3-ジメチルブチル、2-エチルブチルのような炭
素数 1 乃至 6 個の直鎖又は分枝鎖アルキル基である。置
換基群 a において、好適には炭素数 1 乃至 3 個の直鎖又
は分枝鎖アルキル基であり、更に好適にはメチル基であ
る。

【0013】 本願において、「低級アルコキシ基」と
は、例えばメトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソ
プロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、s-ブトキシ

3

シ、*t*-ブトキシ、*n*-ベンチルオキシ、イソベンチルオキシ、2-メチルブトキシ、ネオベンチルオキシ、1-エチルプロポキシ、*n*-ヘキシルオキシ、4-メチルベンチルオキシ、3-メチルベンチルオキシ、2-メチルベンチルオキシ、1-メチルベンチルオキシ、3, 3-ジメチルブトキシ、2, 2-ジメチルブトキシ、1, 1-ジメチルブトキシ、1, 2-ジメチルブトキシ、1, 3-ジメチルブトキシ、2, 1-ジメチルブトキシ、2-エチルブトキシのような炭素数1乃至6個の直鎖又は分枝鎖アルコキシ基である。置換基群aにおいて、好適には、炭素数1乃至3個の直鎖又は分枝鎖アルコキシ基であり、最も好適にはメトキシ基である。

【0014】本発明の化合物(I)は、不斉炭素原子を有する。本願発明には、各々の光学活性体自身及びそれらの任意の割合での混合物をも包含する。

【0015】本発明の化合物(I)は、塩にすることができ、それらの塩も本発明に包含される。

【0016】そのような塩としては、農薬として使用することができるか、又は、医薬・農薬の中間体として使用することができれば特に限定はないが、好適には、ナトリウム塩、カリウム塩のようなアルカリ金属塩；カルシウム塩、マグネシウム塩のようなアルカリ土類金属塩等の金属塩；グアニジン塩、トリエチルアミン塩、ジシクロヘキシルアミン塩のような有機塩基塩；弗化水素酸塩、塩酸塩、臭化水素酸塩、沃化水素酸塩のようなハロゲン化水素酸塩；硝酸塩、過塩素酸塩、硫酸塩、磷酸塩のような無機酸塩；メタンスルホン酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩、エタンスルホン酸塩のような低級アルカンスルホン酸塩；ベンゼンスルホン酸塩、*p*-トルエンスルホン酸塩のようなアリールスルホン酸塩；フマル酸塩、コハク酸塩、クエン酸塩、酒石酸塩、蔞酸塩、マレイン酸塩のような有機酸塩；及びグルタミン酸塩、アスパラギン酸塩のようなアミノ酸塩を挙げることができる。

【0017】本発明化合物の水和物も本願発明に包含される。

【0018】一般式(I)において、Rは、好適には、フリル基、チエニル基、イソオキサゾリル基、チアゾリ*

4

*ル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基又はベンゾフリル基であり、更に好適には、フリル基、チエニル基又はイソオキサゾリル基である。

【0019】Rにおいて、ピリジル基は、好適には、2-ピリジル基又は3-ピリジル基である。

【0020】Rにおいて、フリル基は、好適には、2-フリル基である。

【0021】Rにおいて、チエニル基は、好適には、2-チエニル基である。

【0022】Rにおいて、イソオキサゾリル基は、好適には、4-イソオキサゾリル基である。

【0023】Rにおいて、チアゾリル基は、好適には、5-チアゾリル基である。

【0024】Rにおいて、ベンゾチアゾリル基は、好適には、2-ベンゾチアゾリル基である。

【0025】Rにおいて、ベンゾフリル基は、好適には、2-ベンゾフリル基である。

【0026】一般式(I)において、nは、好適には、2である。

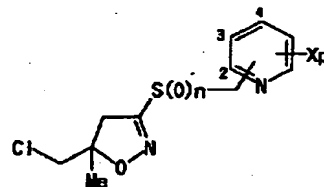
【0027】置換基群aは、好適には、塩素原子、メチル基、メトキシ基である。

【0028】本発明の代表化合物を下記表1~9に例示するが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

【0029】表中、Meはメチル基を示し、X_pはR上の置換基を示し、数字はR上の置換位置を示す。

【0030】なお、表1~9中、X_pの欄に「-」とあるのは、無置換であることを示す。

【0031】
【化3】



【0032】
【表1】

化合物番号	Rの置換位置	X _p	n
1.1	2	-	0
1.2	2	-	2
1.3	3	-	0
1.4	3	-	2
1.5	4	-	0
1.6	4	-	2

【0033】

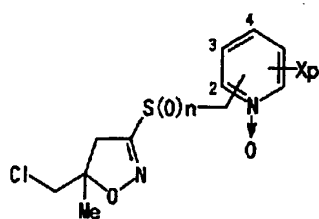
【化4】

(4)

特開平 9-328483

5

6



【0034】

【表2】

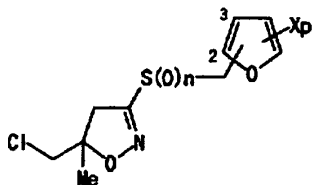
化合物番号	Rの置換位置	Xp	n
2.1	2	-	2
2.2	3	-	2
2.3	4	-	2

【0035】

【化5】

* 【0036】

* 【表3】



化合物番号	Rの置換位置	Xp	n
3.1	2	-	0
3.2	2	3-Me	0
3.3	2	4-Me	0
3.4	2	5-Me	0
3.5	2	3-OMe	0
3.6	2	4-OMe	0
3.7	2	5-OMe	0
3.8	2	-	2
3.9	2	3-Me	2
3.10	2	4-Me	2
3.11	2	5-Me	2
3.12	2	3-OMe	2
3.13	2	4-OMe	2
3.14	2	5-OMe	2
3.15	3	-	0
3.16	3	2-Me	0
3.17	3	4-Me	0
3.18	3	5-Me	0
3.19	3	2-OMe	0
3.20	3	4-OMe	0
3.21	3	5-OMe	0
3.22	3	-	2
3.23	3	2-Me	2
3.24	3	4-Me	2
3.25	3	5-Me	2
3.26	3	2-OMe	2

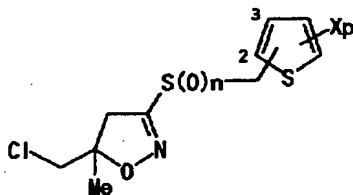
3. 27	3	4-OMe	2
3. 28	3	5-OMe	2

【0037】

【化6】

* 【0038】

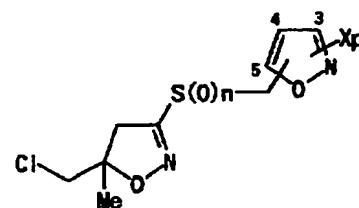
* 【表4】



化合物番号	Rの置換位置	Xp	n
4. 1	2	-	0
4. 2	2	3-Me	0
4. 3	2	4-Me	0
4. 4	2	5-Me	0
4. 5	2	3-OMe	0
4. 6	2	4-OMe	0
4. 7	2	5-OMe	0
4. 8	2	-	2
4. 9	2	3-Me	2
4. 10	2	4-Me	2
4. 11	2	5-Me	2
4. 12	2	3-OMe	2
4. 13	2	4-OMe	2
4. 14	2	5-OMe	2
4. 15	3	-	0
4. 16	3	2-Me	0
4. 17	3	4-Me	0
4. 18	3	5-Me	0
4. 19	3	2-OMe	0
4. 20	3	4-OMe	0
4. 21	3	5-OMe	0
4. 22	3	-	2
4. 23	3	2-Me	2
4. 24	3	4-Me	2
4. 25	3	5-Me	2
4. 26	3	2-OMe	2
4. 27	3	4-OMe	2
4. 28	3	5-OMe	2

【0039】

【化7】



【0040】

【表5】

化合物番号	Rの置換位置	X p	n
5. 1	3	-	0
5. 2	3	4-Me	0
5. 3	3	5-Me	0
5. 4	3	4-OMe	0
5. 5	3	5-OMe	0
5. 6	3	4-Cl	0
5. 7	3	5-Cl	0
5. 8	3	-	2
5. 9	3	4-Me	2
5. 10	3	5-Me	2
5. 11	3	4-OMe	2
5. 12	3	5-OMe	2
5. 13	3	4-Cl	2
5. 14	3	5-Cl	2
5. 15	4	-	0
5. 16	4	3-Me	0
5. 17	4	5-Me	0
5. 18	4	3, 5-Me ₂	0
5. 19	4	3-OMe	0
5. 20	4	5-OMe	0
5. 21	4	3-Me, 5-OMe	0
5. 22	4	3-OMe, 5-Me	0
5. 23	4	3-Cl	0
5. 24	4	5-Cl	0
5. 25	4	3, 5-Cl ₂	0
5. 26	4	-	2
5. 27	4	3-Me	2
5. 28	4	5-Me	2
5. 29	4	3, 5-Me ₂	2
5. 30	4	3-OMe	2
5. 31	4	5-OMe	2
5. 32	4	3-Me, 5-OMe	2
5. 33	4	3-OMe, 5-Me	2
5. 34	4	3-Cl	2
5. 35	4	5-Cl	2
5. 36	4	3, 5-Cl ₂	2
5. 37	5	-	0
5. 38	5	3-Me	0
5. 39	5	4-Me	0
5. 40	5	3-OMe	0
5. 41	5	4-OMe	0
5. 42	5	3-Cl	0
5. 43	5	4-Cl	0
5. 44	5	-	2
5. 45	5	3-Me	2
5. 46	5	4-Me	2

11

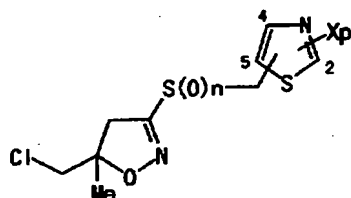
12

5. 47	5	3-OMe	2
5. 48	5	4-OMe	2
5. 49	5	3-Cl	2
5. 50	5	4-Cl	2

[0041]
[化8]

* [0042]

* [表6]



化合物番号	Rの置換位置	X p	n
6. 1	2	-	0
6. 2	2	4-Me	0
6. 3	2	5-Me	0
6. 4	2	4, 5-Me ₂	0
6. 5	2	4-OMe	0
6. 6	2	5-OMe	0
6. 7	2	-	2
6. 8	2	4-Me	2
6. 9	2	5-Me	2
6. 10	2	4, 5-Me ₂	2
6. 11	2	4-OMe	2
6. 12	2	5-OMe	2
6. 13	4	-	0
6. 14	4	2-Me	0
6. 15	4	5-Me	0
6. 16	4	2, 5-Me ₂	0
6. 17	4	2-OMe	0
6. 18	4	5-OMe	0
6. 19	4	-	2
6. 20	4	2-Me	2
6. 21	4	5-Me	2
6. 22	4	2, 5-Me ₂	2
6. 23	4	2-OMe	2
6. 24	4	5-OMe	2
6. 25	5	-	0
6. 26	5	2-Me	0
6. 27	5	4-Me	0
6. 28	5	2, 4-Me ₂	0
6. 29	5	2-OMe	0
6. 30	5	4-OMe	0
6. 31	5	-	2
6. 32	5	2-Me	2
6. 33	5	4-Me	2
6. 34	5	2, 4-Me ₂	2

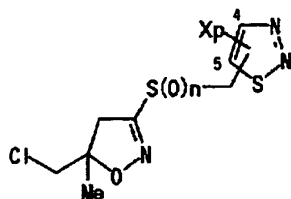
13		14	
6.35	5	2-OMe	2
6.36	5	4-OMe	2

【0043】

* 【0044】

【化9】

* 【表7】



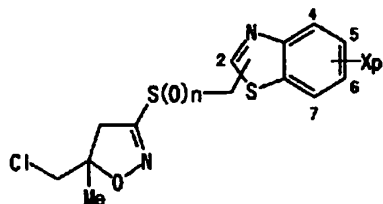
化合物番号	Rの置換位置	X	n
7.1	4	-	0
7.2	4	5-Me	0
7.3	4	5-OMe	0
7.4	4	5-Cl	0
7.5	4	-	2
7.6	4	5-Me	2
7.7	4	5-OMe	2
7.8	4	5-Cl	2
7.9	5	-	0
7.10	5	4-Me	0
7.11	5	4-OMe	0
7.12	5	4-Cl	0
7.13	5	-	2
7.14	5	4-Me	2
7.15	5	4-OMe	2
7.16	5	4-Cl	2

【0045】

※ 【0046】

【化10】

※ 【表8】



化合物番号	Rの置換位置	X p	n
8.1	2	-	0
8.2	2	4-Me	0
8.3	2	5-Me	0
8.4	2	6-Me	0
8.5	2	7-Me	0
8.6	2	4-OMe	0
8.7	2	5-OMe	0
8.8	2	6-OMe	0

(9)

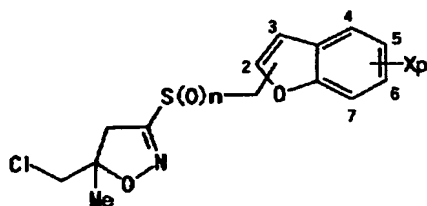
15		16	
8.9	2	7-OMe	0
8.10	2	4-Cl	0
8.11	2	5-Cl	0
8.12	2	6-Cl	0
8.13	2	7-Cl	0
8.14	2	-	2
8.15	2	4-Me	2
8.16	2	5-Me	2
8.17	2	6-Me	2
8.18	2	7-Me	2
8.19	2	4-OMe	2
8.20	2	5-OMe	2
8.21	2	6-OMe	2
8.22	2	7-OMe	2
8.23	2	4-Cl	2
8.24	2	5-Cl	2
8.25	2	6-Cl	2
8.26	2	7-Cl	2

【0047】

【化11】

* 【0048】

* 【表9】



化合物番号	Rの置換位置	Xp	n
9.1	2	-	0
9.2	2	3-Me	0
9.3	2	4-Me	0
9.4	2	5-Me	0
9.5	2	6-Me	0
9.6	2	7-Me	0
9.7	2	3-OMe	0
9.8	2	4-OMe	0
9.9	2	5-OMe	0
9.10	2	6-OMe	0
9.11	2	7-OMe	0
9.12	2	3-Cl	0
9.13	2	4-Cl	0
9.14	2	5-Cl	0
9.15	2	6-Cl	0
9.16	2	7-Cl	0
9.17	2	-	2
9.18	2	3-Me	2
9.19	2	4-Me	2
9.20	2	5-Me	2

17		18	
9.21	2	6-Me	2
9.22	2	7-Me	2
9.23	2	3-OMe	2
9.24	2	4-OMe	2
9.25	2	5-OMe	2
9.26	2	6-OMe	2
9.27	2	7-OMe	2
9.28	2	3-Cl	2
9.29	2	4-Cl	2
9.30	2	5-Cl	2
9.31	2	6-Cl	2
9.32	2	7-Cl	2

上記の例示化合物中、好適なものとしては、1.2, 1.4, 3.8, 3.22, 3.23, 4.8, 5.29, 5.33, 6.20, 6.31, 7.1, 3.9.17の化合物を挙げることができる。

【0049】更に好適なものとしては、3.8, 4.8, 5.2, 9.5.33の化合物を挙げることができる。

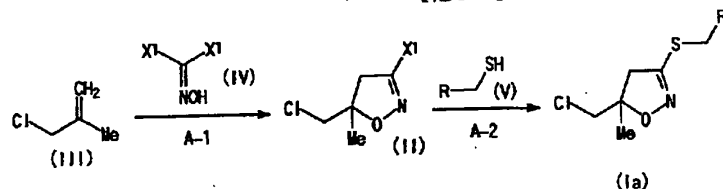
【0050】

*【発明の実施の形態】本発明の一般式(I)を有するイソオキサゾリン誘導体は、以下に記載する方法によって製造することができる。

【0051】A工程

【0052】

【化12】



【0053】上記工程中、Rは前記と同意義を示し、X'はハロゲン原子を示す。X'は、好適には塩素原子である。

【0054】A工程は一般式(I)においてnが0である化合物(Ia)を製造する方法である。

【0055】A-1工程は、イソオキサゾリン環3位にハロゲン原子が置換した一般式(II)を有する化合物を製造する工程で、一般式(III)を有する化合物を、不活性溶剤中、塩基存在下に、一般式(IV)を有する化合物と反応させることにより、達成される。

【0056】なお、化合物(IV)は、例えば、リービッヒ・アンナーレン・ケミー、第985ページ、1989年(Liebigs Annalen der Chemie 985 (1989))記載の化合物であり、市販のものを用いるか、又は当該文献記載の方法に準じて製造される。

【0057】A-1工程に使用される塩基としては、化合物(IV)からニトリルオキシドを発生させる強さの塩基であれば特に限定はないが、好適には、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムのようなアルカリ金属炭酸水素塩；水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムのようなアルカリ土類金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウムのようなアルカリ金属炭酸塩；酢酸ナトリウム、酢酸カリウムのようなアルカリ金属酢酸塩；フッ化ナトリウム、フッ化カリウムのようなアルカ

リ金属フッ素化塩；トリエチルアミン、エチルジイソプロピルアミン、トリブチルアミンのような三級低級アルキルアミン；1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカン-7-エン(DBU)、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)のような三級脂環式アミン類を挙げることができる。

【0058】使用される溶剤としては、反応を阻害せず、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限定はないが、好適には、エテングリコールジメチルエーテル、エチングリコールジエチルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランのようなエーテル類；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、トルエンのような芳香族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチルのような酢酸エステル類；アセトニトリルのようなニトリル類；上記有機溶剤と水との混合溶剤；水を挙げることができる。

【0059】反応温度および反応時間は、原料化合物、溶剤並びに塩基の種類により異なるが、反応温度は、通常0℃乃至150℃、好適には15℃乃至80℃であり、反応時間は、通常15分乃至24時間、好適には30分乃至8時間である。

【0060】A-2工程は、一般式(Ia)を有する化合物を製造する工程で、不活性溶剤中、塩基を用いて、一般式(V)を有するメルカプタン化合物を、A-1工

程により製造した一般式(I I)を有する化合物と反応させることにより、達成される。

【0061】使用される塩基としては、優先的にチオール類のプロトン脱離させる強さの塩基であれば特に限定はないが、好適には、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化リチウムのようなアルカリ金属水素化物；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム t -ブトキシドのようなアルカリ金属アルコキシド；ナトリウムアミド、リチウムイソプロピルアミドのようなアルカリ金属アミド；トリエチルアミン、エチルジイソプロピルアミン、トリブチルアミンのような三級低級アルキルアミン；1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカン-7-エン(DBU)、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン(DABCO)のような三級脂環式アミン類を挙げることができる。

【0062】使用される溶剤としては、反応を阻害せず、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限定はないが、好適には、ジオキサン、テトラヒドロフラン、のようなエーテル類；塩化メチレン、クロロホルム、四*

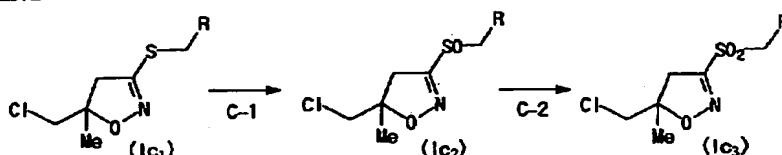
* 塩化炭素、ジクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、トルエンのような芳香族炭化水素類；N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル2-ピロリジノンのようなアミド類；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、 t -ブタノールのようなアルコール類；アセトン、2-ブタノンのようなケトン類；アセトニトリルのようなニトリル類；ジメチルスルホキシドのようなスルホキシド類；及びこれらの混合溶剤を挙げることができる。

【0063】反応温度および反応時間は、原料化合物、溶剤並びに塩基の種類により異なるが、反応温度は、通常0℃乃至150℃、好適には0℃乃至80℃であり、反応時間は、通常15分乃至24時間、好適には30分乃至8時間である。

【0064】C工程

【0065】

【化13】



【0066】上記工程中、R及びmは前記と同意義を示す。

【0067】C工程は、一般式(I)において、nが1である化合物(Ic2)、及び、一般式(I)において、nが2である化合物(Ic3)を製造する方法である。

【0068】C-1工程及びC-2工程は、一般式(Ic2)を有する化合物、及び、一般式(Ic3)を有する化合物を製造する工程で、不活性溶剤中、酸化剤を用いて、一般式(I)においてnが0である化合物(Ic1)の酸化反応を行なうことにより、達成される。

【0069】化合物(Ic1)は、上記A工程により製造される。

【0070】使用される酸化剤としては、スルフィド類及びスルホキシド類を酸化できる強さの酸化剤であれば特に限定はないが、好適には、 m -クロロ過安息香酸、過ギ酸、過酢酸のような有機過酸化物；過酸化水素、過マンガン酸カリウム、過ヨウ素酸ナトリウムのような無機過酸化物を挙げることができる。

【0071】酸化剤はC-1、C-2工程共、基質に対し1.0乃至1.1当量使用されるが、スルホキシド類(Ic2)を単離することなくスルホン類(Ic3)を直接得るには、化合物(Ic1)に対し、酸化剤を2.0乃至3.0当量使用することにより達成される。

【0072】使用される溶剤としては、反応を阻害せ

ず、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限定はないが、好適には、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテルのようなエーテル類；アセトン、2-ブタノンのようなケトン類；メタノール、エタノール、 t -ブタノールのようなアルコール類；N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル2-ピロリジノンのようなアミド類；アセトニトリルのようなニトリル類；酢酸；水；水と上記有機溶剤との混合溶剤を挙げることができる。

【0073】反応温度および反応時間は、原料化合物、溶剤、酸化剤及び目的化合物の種類により異なるが、目的物が化合物(Ic2)の場合、反応温度は、通常-20℃乃至50℃、好適には-5℃乃至10℃であり、目的物が化合物(Ic3)の場合、反応温度は、通常0℃乃至100℃、好適には10℃乃至60℃であり、反応時間は、通常15分乃至2日間、好適には30分乃至1日間である。

【0074】なお、化合物(Ic2)又は(Ic3)のRが、窒素原子若しくは硫黄原子を含有する複素環構造を有している場合、C工程においてスルフィド類或はスルホキシド類の酸化と同時に、複素環内の窒素原子若しくは硫黄原子も酸化される場合もある。

【0075】上記各反応工程終了後、各工程の目的化

物は常法に従って反応混合物から採取することができる。例えば、反応混合物を適宜中和し、又、不純物が存在する場合には濾過により除去した後、水と混和しない有機溶媒を加え、水洗後、溶剤を留去することによって得られる。得られた目的化合物は必要ならば、常法、例えば再結晶、再沈殿又はクロマトグラフィー等によって更に精製できる。

【0076】本発明の化合物は、担体及び必要に応じて他の補助剤と混合して、除草剤として通常用いられる製剤形態、例えば粉剤、粗粉剤、粒剤、顆粒剤、水和剤、水溶剤、乳剤、液剤等に調整して使用される。ここでいう担体とは、有効成分化合物の植物への到達性を助け又は有効成分の貯蔵、輸送若しくは取り扱いを容易にするために除草剤中に混合される、合成又は天然の無機又は有機物質を意味する。

【0077】適当な固体担体としては、例えば、カオリナイト群、モンモリロナイト群、アタパルジャイト群等で代表されるクレイ類、タルク、雲母、葉ロウ石、軽石、パーミキュライト、石膏、ドロマイト、けいそう土、マグネシウム石灰、燐石灰、ゼオライト、無水ケイ酸、合成ケイ酸カルシウム、カオリン、ベントナイト、炭酸カルシウム等の無機物質、大豆粉、タバコ粉、クルミ粉、小麦粉、木粉、澱粉、結晶セルロース等の植物性有機物質、クマロン樹脂、石油樹脂、アルキド樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリアルキレングリコール、ケトン樹脂、エステルガム、コーバルガム、ダンマルガム等の合成又は天然の高分子化合物、カルナバロウ、パラフィンロウ、蜜ロウ等のワックス類或は尿素等を挙げることができる。

【0078】適当な液体担体としては、例えば、ケロシン、鉱油、スピンドル油、ホワイトオイル等のパラフィン系若しくはナフテン系炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素、四塩化炭素、クロロホルム、トリクロルエチレン、モノクロルベンゼン、クロルトルエン等の塩素化炭化水素、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン、イソホロン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸アミル、エチレングリコールアセテート、ジエチレングリコールアセテート、マレイン酸ジブチル、コハク酸ジエチル等のエステル類、メタノール、*n*-ヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等のアルコール類、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル等のエーテルアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒或は水等を挙げることができる。

【0079】乳化、分散、湿潤、拡張、結合、崩壊性調

節、有効成分安定化、流動性改良、防錆、植物への吸収促進等の目的で使用される界面活性剤は、イオン性でも非イオン性でもよい。

【0080】適当な非イオン性界面活性剤としては、例えば、脂肪酸の蔗糖エステル、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール等の高級脂肪族アルコールの酸化エチレン重合付加物、イソオクチルフェノール、ノニルフェノール等のアルキルフェノールの酸化エチレン重合付加物、ブチルナフトール、オクチルナフトール等のアルキルナフトールの酸化エチレン重合付加物、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸の酸化エチレン重合付加物、ステアリルリン酸ジラウリルリン酸等のモノ若しくはジアルキルリン酸の酸化エチレン重合付加物、ドデシルアミン、ステアリン酸アミド等の高級脂肪族アミンの酸化エチレン重合付加物、ソルビタン等の多価アルコールの高級脂肪酸エステル及びその酸化エチレン重合付加物並びに酸化エチレンと酸化プロピレンの共重合体等を挙げることができる。

【0081】適当な陰イオン性界面活性剤としては、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、オレイルアルコール硫酸エステルアミン塩等のアルキル硫酸エステル塩、スルホコハク酸ジオクチルエステルナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム等の脂肪酸塩類、イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム、メチレンビスナフタレンスルホン酸ナトリウム、リグニンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルアリールスルホン酸塩等を挙げることができる。

【0082】適当な陽イオン性界面活性剤としては、例えば、高級脂肪族アミン、第4級アンモニウム塩類、アルキルピリジニウム塩類等を挙げることができる。

【0083】さらに、本発明の除草剤には、製剤の性状を改善し生物効果を高める目的で、他の成分として、例えば、ゼラチン、アラビアゴム、カゼイン、アルブミン、ニカワ、アルギン酸ソーダ、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース等の高分子化合物、ポリリン酸ナトリウム、ベントナイト等のチキソトロピー剤及びその他の補助剤を含有することもある。

【0084】上記の担体及び種々の補助剤は製剤の剤型適用場面を考慮して、目的に応じてそれぞれ単独に或は組み合わせられて適宜使用される。

【0085】粉剤は有効成分化合物を通常2乃至10重量部含有し、残部は固体担体である。

【0086】水和剤は有効成分を通常10乃至80重量部含有し、残部は固体担体、分散湿潤剤であって、必要に応じて保護コロイド剤、チキソトロピー剤、消泡剤等が加えられる。

【0087】粒剤は有効成分化合物を通常0.1乃至10重量部含有し、残部は大部分が固体担体である。有効

成分化合物は固体担体と均一に混合されているか或は固
体担体の表面に均一に固着若しくは吸着されており、
粒の径は約0.2乃至1.5mm程度である。

【0088】乳剤は有効成分を通常1乃至50重量部含
有しており、これに約5乃至20重量部の乳剤が含ま
れ、残部は液体担体であり、必要に応じて防錆剤が加え
られる。

【0089】このようにして種々の剤型に調整された本
発明の化合物を、例えば、水田において雑草の発芽前又
は発芽後に土壌処理するときは、10aあたり有効成分 10
として1乃至1000g好ましくは10乃至300gを
処理することにより、有効に雑草を駆除することができ
る。

【0090】更に、畑地において雑草の発芽前に土壌処
理、又は発芽後に茎葉処理するときは、10aあたり有
効成分として1ないし1000g好ましくは10乃至3
00gを処理することにより、有効に雑草を駆除するこ
とができる。

【0091】本発明の除草剤は、もちろん他の植物成長
調節剤、殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤或は肥料 20
等と混合して使用することができる。

【0092】以下に本発明除草剤の実施例及び製剤例を
示し具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるも
のではない。

【0093】

【実施例】

【0094】

【実施例1】

5-クロロメチル-5-メチル-3-(2-ピリジルメ
チル)チオ-2-イソオキサゾリン(化合物番号1. 30

1)(A工程)

(1) 3-クロロ-5-クロロメチル-5-メチル-
2-イソオキサゾリン(A-1工程)

2-ヒドロキシイミノ酢酸43.2gとN-クロロスク
シンイミド129.6gをジメトキシエタン400ml
に溶解し、油浴中80℃に加熱、撹拌した。3分後、油
浴を取り除き、室温まで放冷した。この溶液に、メタリ
ルククロリド48ml、炭酸水素カリウム194.4g、
水8mlを順に加え、室温で8時間撹拌した。反応溶液
にヘキサンを加えた後、セライトを用いて吸引濾過し 40
た。濾液の有機溶媒を留去した後、シリカゲルカラムク
ロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル)により精製
し、標記化合物51.6g(64%)を油状物として得た。

【0095】¹H-NMR(CDCl₃) δ: 3.57(2H, Abq, J=11.4, Δν=16.0Hz), 3.14(2H, Abq, J=17.5, Δν=7.6Hz), 1.59(3H, s) ppm

(2) 5-クロロメチル-5-メチル-3-(2-ピ
リジルメチル)チオ-2-イソオキサゾリン(A-2工
程)

2-ピリジルメチルメルカプタン400.0mgをテト
ラヒドロフラン5mlに溶解し、室温で60%水素化ナ
トリウム128.0mgを少しずつ加え、更にN,N-ジ
メチルホルムアミド3mlを加えた。次いで、(1)
で得られた3-クロロ-5-クロロメチル-5-メチル
-2-イソオキサゾリン179.8mgとテトラヒドロ
フラン2mlの混合溶液を室温に加えた。室温で1時間
40分撹拌した後、反応溶液に水を加え、酢酸エチルで
抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリ
ウムで乾燥した。濾過し、溶媒を留去後、シリカゲルカ
ラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル)によ
り精製し、油状の目的物190.0mg(69.2%)
を得た。

【0096】¹H-NMR(CDCl₃) δ: 8.57(1H, dd, J=5.1, 0.9Hz), 7.66(1H, td, J=7.7, 0.8Hz), 7.42(1H, d, J=7.8Hz), 7.23-7.16(1H, m), 4.38(2H, s), 3.51(2H, d, J=2.4Hz), 3.64(2H, ABq, J=16.1, Δν=76.3Hz), 1.53(3H, s) ppm

実施例1の方法に準じて製造した化合物を、以下に示
す。

【0097】なお、以下、化合物名の後の括弧内の前の
数字は前記表1乃至9における化合物番号を示し、その
後ろに「mp」として融点(℃)を示すか、「oil」とし
て油状物であることを示し、最後に収率(%)を示す。

【0098】5-クロロメチル-5-メチル-3-(3-ピリジルメチル)チオ-2-イソ
キサゾリン(1.3, oil, 49.2)

¹H-NMR(CDCl₃) δ: 8.63(1H, d, J=1.9Hz), 8.53(1H, dd, J=3.2, 1.7Hz), 7.74(1H, dt, J=7.0, 1.7Hz), 7.26(1H, d, J=12.6Hz), 4.24(2H, s), 3.52(2H, d, J=2.1Hz), 2.99(2H, ABq, J=16.7, Δν=75.6Hz), 1.54(3H, s) ppm

5-クロロメチル-3-フルフリルチオ-5-メチル-2-イソキサゾリン(3.1, oil, 65.1)

¹H-NMR(CDCl₃) δ: 7.36(1H, s), 7.26(2H, s), 4.29(2H, s), 3.53(2H, d, J=2.4Hz), 3.01(2H, ABq, J=17.2, Δν=76.1Hz), 1.54(3H, s) ppm

5-クロロメチル-3-(3-フリルメチル)チオ-5-メチル-2-イソキサゾリン(3.15, oil, 19.9)

5-クロロメチル-3-((2-メチル-3-フリル)メチル)チオ-5-メチル-2-イソキサゾリン(3.16, oil, 15.9)

5-クロロメチル-5-メチル-3-(2-フェニル)チオ-2-イソキサゾリン(4.1, oil, 73.8)

¹H-NMR(CDCl₃) δ: 7.24-7.21(1H, m), 7.06-7.03(1H, m), 6.96-6.91(1H, m), 4.49(2H, s), 3.53(2H, ABq, J=11.2, Δν=7.7Hz), 3.01(2H, ABq, J=16.6, Δν=75.6Hz), 1.55(3H, s) ppm

5-クロロメチル-3-((3,5-ジメチル-4-イソキサゾリル)メチル)チオ-5-メチル-2-イソキサゾリン(5.18, oil, 40.9)

¹H-NMR(CDCl₃) δ: 4.00(2H, s), 3.53(2H, ABq, J=11.3, Δν=8.3Hz), 2.99(2H, ABq, J=16.8, Δν=75.6Hz)

8Hz), 2.39 (3H, s), 2.29 (3H, s), 1.55 (3H, s) ppm
 5-クロロメチル-3-((3-メチル-5-メチル-4-イソオキサゾリル)メチル)チオ-5-メチル
 -2-イソオキサゾリン(5.22, mp69-73, 29.0)
¹H-NMR (CDCl₃) δ: 3.99 (3H, s), 3.93 (2H, s), 3.52
 (2H, ABq, J=11.2, Δν=7.8Hz), 2.99 (2H, ABq, J=1
 6.7, Δν=75.2Hz), 2.35 (3H, s), 1.54 (3H, s) ppm
 5-クロロメチル-5-メチル-3-((2-メチル-4-チアゾリル)メチル)チオ-2-イソオキサゾ
 リン(6.14, oil, 19.5)
¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.09 (1H, s), 4.32 (2H, s), 3.51
 (2H, ABq, J=11.2, Δν=7.8Hz), 3.01 (2H, ABq, J=1 10
 6.7, Δν=75.5Hz), 2.69 (3H, s), 1.52 (3H, s) ppm
 5-クロロメチル-5-メチル-3-((5-チアゾリル)メチル)チオ-2-イソオキサゾリン(6.25,
 mp120-121, 7.7)
¹H-NMR (CDCl₃) δ: 8.73 (1H, s), 7.83 (1H, s), 4.51
 (2H, s), 3.54 (2H, ABq, J=11.5, Δν=7.4Hz), 3.01 (2
 H, ABq, J=16.8, Δν=76.1Hz), 1.56 (3H, s) ppm
 5-クロロメチル-5-メチル-3-((4-メチル-5-(1,2,3-チアジニル)メチル)チ
 オ-2-イソオキサゾリン(7.10, oil, 22.4)
¹H-NMR (CDCl₃) δ: 4.45 (2H, d, J=1.4Hz), 3.53 (2H, A
 Bq, J=11.4, Δν=6.8Hz), 3.00 (2H, ABq, J=16.8, Δ 20
 ν=77.7Hz), 2.70 (3H, s), 1.54 (3H, s) ppm
 3-(2-ベンゾチアゾリル)メチル)チオ-5-クロロメチル-5-メチル-2-イソオキサゾリン
 (8.1, oil, 19.3)
¹H-NMR (CDCl₃) δ: 8.0 (1H, d, J=7.6Hz), 7.87 (1H,
 d, J=7.6Hz), 7.52-7.39 (2H, m), 4.68 (2H, s), 3.54 (2
 H, ABq, J=11.2, Δν=9.8Hz), 3.08 (2H, ABq, J=16.9,
 Δν=78.9Hz), 1.56 (3H, s) ppm
 3-(2-ベンゾフラニル)メチル)チオ-5-クロロメチル-5-メチル-2-イソオキサゾリン(9.
 1, oil, 52.5)
¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.55-7.43 (2H, m), 7.31-7.21 (2H, 30
 m), 6.71 (1H, s), 4.41 (2H, d, J=1.0Hz), 3.53 (2H,
 d, J=2.8Hz), 3.03 (2H, ABq, J=16.8, Δν=77.2Hz),
 1.55 (3H, s) ppm

【0099】

【実施例2】

5-クロロメチル-5-メチル-3-(2-ピリジルメ
 チル)スルホニル-2-イソオキサゾリン(化合物番号
 1.2)(C-1、C-2工程)

実施例1の方法で製造した5-クロロメチル-5-メチ
 ル-3-(2-ピリジルメチル)チオ-2-イソオキサ
 ゾリン(化合物番号1.1)145.9mgを1,2-
 ジクロロエタン5mlに溶解し、攪拌しながらm-クロ
 ロ過安息香酸309.1mgを室温で加えた。更に室温
 で2時間攪拌した後、反応液に飽和亜硫酸ナトリウム水
 溶液を加え、塩化メチレンで抽出し、有機層を炭酸水素
 ナトリウム水溶液で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾
 燥した後、濾過し、溶媒を留去後、シリカゲルカラムク
 ロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル)により精製
 し、融点116-117℃を有する目的物29.6mg
 (18.0%)を得た。このとき同時に、2-(3-

(5-クロロメチル-5-メチル-2-イソオキサゾリ
 ニル)スルホニルメチルピリジン N-オキシド(化
 合物番号2.1)85.7mg(49.5%)が融点1
 47-149℃を有する結晶として得られた。

【0100】5-クロロメチル-5-メチル-3-(2-ピリジルメチル)スルホニル-2-
 イソオキサゾリン(化合物番号1.2)

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 8.62 (1H, d, J=4.9Hz), 7.84-7.73
 (1H, m), 7.51 (1H, d, J=7.8Hz), 7.34 (1H, q, J=7.7H
 z), 4.73 (2H, s), 3.61 (2H, ABq, J=11.4, Δν=20.0H
 z), 3.20 (2H, ABq, J=17.6, Δν=77.0Hz), 1.60 (3H,
 s) ppm

2-(3-(5-クロロメチル-5-メチル-2-イソオキサゾリニル)スルホニルメチル)ピリジン
 N-オキシド(化合物番号2.1)

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 8.25-8.21 (1H, m), 7.62-7.57 (1H,
 m), 7.36-7.31 (2H, m), 4.92 (2H, s), 3.71 (2H, ABq, J
 =11.3, Δν=40.9Hz), 3.43 (2H, ABq, J=17.4, Δν=67.
 0Hz), 1.66 (3H, s) ppm

実施例2の方法に準じて製造した化合物を、以下に示
 す。

【0101】5-クロロメチル-5-メチル-3-(3-ピリジルメチル)スルホニル-2-
 イソオキサゾリン(1.4, mp105-107, 10.6)

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 8.66 (2H, br), 7.83-7.79 (1H, m),
 7.39-7.26 (1H, m), 4.63 (2H, s), 3.55 (2H, ABq, J=1
 1.7, Δν=10.1Hz), 3.16 (2H, ABq, J=17.8, Δν=81.8
 Hz), 1.55 (3H, s) ppm

5-クロロメチル-3-フルフリルスルホニル-5-メチル-2-イソオキサゾリン(3.8, oil,
 53.3)

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.52-7.49 (1H, m), 6.60-6.55 (1H,
 m), 6.46-6.44 (1H, m), 4.69 (2H, s), 3.57 (2H, d, J=
 3.5Hz), 3.12 (2H, ABq, J=17.6, Δν=82.9Hz), 1.58 (3
 H, s) ppm

5-クロロメチル-3-(3-フリルメチル)スルホニル-5-メチル-2-イソオキサゾリン(3.22,
 mp77-78, 71.8)

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.55 (1H, s), 7.47 (1H, d, J=1.6H
 z), 6.54 (1H, d, J=1.4Hz), 4.48 (2H, s), 3.55 (2H, AB
 q, J=11.6, Δν=8.5Hz), 3.17 (2H, ABq, J=17.7, Δ
 ν=81.0Hz), 1.56 (3H, s) ppm

5-クロロメチル-3-((2-メチル-3-フリル)メチル)スルホニル-5-メチル-2-イソオキサ
 ゾリン(3.23, mp100-103, 45.2)

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.32 (1H, d, J=1.8Hz), 6.43 (1H,
 d, J=2.1Hz), 4.39 (2H, s), 3.55 (2H, ABq, J=11.7, Δ
 ν=7.9Hz), 3.11 (2H, ABq, J=17.9, Δν=84.4Hz),
 2.32 (3H, s), 1.56 (3H, s) ppm

5-クロロメチル-5-メチル-3-(2-テニル)スルホニル-2-イソオキサゾリン(4.8, mp7
 6-78, 88.2)

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.41 (1H, d, J=5.1Hz), 7.15 (1H,
 d, J=3.7Hz), 7.09-7.05 (1H, m), 4.82 (2H, s), 3.52 (2
 H, t, J=12.3Hz), 3.07 (2H, ABq, J=17.9, Δν=84.2
 Hz), 1.54 (3H, s) ppm

5-クロロメチル-3-((3,5-ジメチル-4-イソオキサゾリル)メチル)スルホニル-5-メチル

-2-イソオキサゾリン(5.29, mp142-144, 87.7)

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 4.38 (2H, s), 3.61 (2H, ABq, J=11.8, Δν=14.1Hz), 3.27 (2H, ABq, J=17.8, Δν=85.7Hz), 2.45 (3H, s), 2.33 (3H, s), 1.60 (3H, s) ppm 5-クロロメチル-3-((3-メトキシ-5-メチル-4-イソオキサゾリル)メチル)スルホニル-5-メチル-2-イソオキサゾリン(5.33, mp114-115, 79.9)

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 4.30 (2H, s), 4.01 (3H, s), 3.59 (2H, d, J=3.5Hz), 3.26 (2H, ABq, J=17.7, Δν=85.9Hz), 2.43 (3H, s), 1.60 (3H, s) ppm

5-クロロメチル-5-メチル-3-((2-メチル-4-チアゾリル)メチル)スルホニル-2-イソオキサゾリン(6.20, mp108-111, 34.6)

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.33 (1H, s), 4.72 (2H, s), 3.61 (2H, ABq, J=11.4, Δν=16.0Hz), 3.22 (2H, ABq, J=17.6, Δν=74.5Hz), 2.71 (3H, s), 1.61 (3H, s) ppm 5-クロロメチル-5-メチル-3-((5-チアゾリル)メチル)スルホニル-2-イソオキサゾリン(6.31, oil, 48.1)

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 8.89 (1H, s), 7.94 (1H, s), 4.89 (2H, s), 3.56 (2H, ABq, J=11.9, Δν=10.8Hz), 3.19 (2H, ABq, J=17.8, Δν=82.5Hz), 1.56 (3H, s) ppm 5-クロロメチル-5-メチル-3-((4-メチル-5-(1,2,3-チアジアゾリル)メチル)スルホニル-2-イソオキサゾリン(7.13, mp93-95, 83.1)

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 4.94 (2H, s), 3.59 (2H, ABq, J=11.9, Δν=14.3Hz), 3.24 (2H, ABq, J=17.8, Δν=83.1Hz), 2.78 (3H, s), 1.58 (3H, s) ppm

3-(2-ベンゾチアゾリル)メチル)スルホニル-5-クロロメチル-5-メチル-2-イソオキサゾリン(8.14, mp136-139, 23.9)

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 8.07 (1H, d, J=7.6Hz), 7.93 (1H, dd, J=6.8, 1.6Hz), 7.58-7.46 (2H, m), 5.07 (2H, s), 3.61 (2H, ABq, J=11.7, Δν=19.4Hz), 3.24 (2H, ABq, J=17.9, Δν=84.4Hz), 1.61 (3H, s) ppm

3-(2-ベンゾフラニル)メチル)スルホニル-5-クロロメチル-5-メチル-2-イソオキサゾリン(9.17, mp108-110, 48.8)

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.62-7.48 (2H, m), 7.35-7.26 (2H, m), 6.95 (1H, s), 4.83 (2H, s), 3.57 (2H, ABq, J=11.6, Δν=11.6Hz), 3.17 (2H, ABq, J=17.8, Δν=86.0Hz), 1.57 (3H, s) ppm

【0102】

【製剤例】

【0103】

【製剤例1】

(水和剤) 化合物番号5.33番の化合物25%、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩2.5%、リグニンスルホン酸カルシウム塩2.5%及び珪藻土70%をよく粉碎混合して水和剤を得た。

【0104】

【製剤例2】

(乳剤) 化合物番号3.8番の化合物30%、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム塩2.68%、ポリオキシエチレンアルキルエーテル4.92%、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテルリン酸カルシウム塩0.50

4%及びキシレン62%をよく混合して乳剤を得た。

【0105】

【製剤例3】

(粒剤) 化合物番号5.29番の化合物5%、ホワイカーボン1%、リグニンスルホン酸カルシウム塩5%、ベントナイト20%及びクレー69%をよく粉碎混合し、水を加えてよく練り合わせた後、造粒乾燥して粒剤を得た。

【0106】

【製剤例4】

(水和顆粒) 化合物番号1.4番の化合物80%、特殊ポリカルボン酸重合ナトリウム塩1.25%、水3.75%、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩3%、デキストリン7%及び酸化チタン5%を混合し、次いでエアミルで粉碎し、回転ミキサー又は流動床ミキサー中に加え、水を噴霧して顆粒化させた。大部分が1.0-0.15mmになったら顆粒を取り出し、乾燥後、篩いかけた。オーバーサイズの物質を粉碎し、1.0-0.15mmの顆粒を得た。

【0107】

【製剤例5】

(水性懸濁液) 化合物番号1.2番の化合物25部、ナトリウムジオクチルスルホサクシネート0.7部、プロピレングリコール0.15部、リグニンスルホン酸カルシウム塩10部、水44.15部及びプロピレングリコール10部を固形粒子が5ミクロン以下の直径に減少されるまで、ボールミル、サンドミル又はローラーミル中で一緒に粉碎した。この粉碎スラリー90部に、0.05%(W/W)キサンタンガム水溶液10部を加えて混合し、水性懸濁液を得た。

【0108】

【発明の効果】本発明の化合物は、水田においては、特に水田の強害雑草であるタイヌビエに対して低用量で優れた除草活性を示し、かつ水稻に対する薬害が極めて少なく、また、コナギ、アゼナ、アブノメ、キカシグサ等の広葉雑草や、ホタルイ、ミズガヤツリ等のカヤツリグサ科雑草に対しても強い殺草作用を有する。

【0109】更には、畑地においても、メヒシバ、イヌビエ、エノコログサ等のイネ科雑草に対して低用量で優れた除草活性を示し、かつトウモロコシ、ビート、ダイズ、ワタに対する薬害が極めて少なく、また、イヌビエ、アカザ、カラシナ、アオゲイトウ等の広葉雑草に対しても強い殺草作用を有する。

【0110】本発明の化合物(I)は、殺草作用を有しており、除草剤として使用することができる。その作用は一般に双子葉植物に対するよりも単子葉植物に対する方が強い。例えば、水田においては、雑草の発芽前又は発芽後に湛水処理することにより、水田の強雑草であるタイヌビエ、ヒメタイヌビエ、ケイヌビエ等のイネ科雑草を特に強力に駆除し、また従来の除草剤では防除

が困難なマツバイ、ホタルイ、クログワイ、ミズガヤツリ等のカヤツリグサ科多年生雑草及びウリカワ、オモダカ等のオモダカ科多年生雑草も駆除することができ、更に、アゼナ等のゴマノハグサ科雑草、キカシグサ、ヒメミソハギ、ミズマツバ等のミソハギ科雑草、コナギ、ミズアオイ等のミズアオイ科雑草の広葉雑草をも有効に駆除することができる。

【0111】一方、水稻に対しては、選択性が大きく、移植水稻は薬害を受けることはなく、処理適用幅が大きいという利点がある。

【0112】また、畑地においては、雑草の発芽前に土壌処理することにより、又は発芽後に茎葉処理することにより、畑地の強雑草であるアカザ、シロザ、コアカザ等のアカザ科雑草、カラシナ等のアブラナ科雑草、イヌビユ、アオゲイトウ、イノコズチ等のヒユ科雑草、イヌホウズキ等のナス科雑草等を有効に駆除することができるが、中でもイヌビユ、メヒシバ、コメヒシバ、エノコログサ、アキノエノコログサ、セイバンモトコシ、オオクサキビ等のイネ科雑草及び黄ハマスゲ等のカヤツリグサ科雑草を極めて強力に駆除することができ、一方、トウモロコシ、ビート、ワタ、ダイズ等の作物は薬害を受けることがない。

【0113】次に、生物試験例を挙げて、具体的にその効果を示す。

【0114】

【試験例】

【0115】

【試験例1】

水田雑草発芽前処理

100cm²ポットに水田土壌を充填し、休眠覚醒したタイヌビエ、ホタルイの種子を表層1cmに混和した。また、2葉期の水稻の苗を移植して湛水状態とし、温室で育成させた。3日後に、製剤剤1に準じて調製した水和剤を用いて所定の薬量を湛水土壌処理し、21日後に次に示す判定基準に従って調査を行なった。その結果を表10に示した。

【0116】(判定基準)

0: 生育抑制率 0-10%

1: 生育抑制率 11-30%

2: 生育抑制率 31-50%

*40

*3: 生育抑制率 51-70%

4: 生育抑制率 71-90%

5: 生育抑制率 91-100%

【0117】

【試験例2】

タイヌビエ1. 5葉期処理

試験例1と同じ方法で、タイヌビエの1. 5葉期に、製剤剤1に準じて調製した水和剤を用いて所定の薬量を湛水土壌処理し、21日後に調査を行なった。その結果を表10に示した(判定基準は試験例1と同じ)。

【0118】なお、表2において、比較1、比較2、比較3、比較4、比較5、比較6とあるのは、それぞれ比較化合物1、比較化合物2、比較化合物3、比較化合物4、比較化合物5、比較化合物6のことである。

【0119】比較化合物1は、(5-クロロメチル-3-フェニルスルホニル-2-イソオキサゾリン)であり、ヘテロサイクルズ、第22巻、第10号、第2187ページ(1984年)記載の化合物である。

【0120】比較化合物2は、(3-ベンジルチオ-5-シアノ-5-メチル-2-イソオキサゾリン)であり、特開平5-105672号公報記載の化合物である。

【0121】比較化合物3は、(5-シアノ-5-メチル-3-(3-トリフルオロメチルベンジル)スルホニル-2-イソオキサゾリン)であり、特開平5-105672号公報記載の化合物である。

【0122】比較化合物4は、(3-(3-ピリジル)チオ-5-シアノ-2-イソオキサゾリン)であり、特開平5-105672号公報記載の化合物である。

【0123】比較化合物5は、(3-(2-ピリジル)チオ-5-シアノ-2-イソオキサゾリン)であり、特開平5-105672号公報記載の化合物である。

【0124】比較化合物6は、(3-(2-ピリジル)スルホニル-5-シアノ-2-イソオキサゾリン)であり、特開平5-105672号公報記載の化合物である。

【0125】これら比較化合物が除草活性を有するということは、上記文献中には何ら記載されていない。

【0126】

【表10】

化合物 番号	薬量 (g/a)	水田雑草発芽前処理			タイヌビエ1. 5葉期処理		
		タイヌ ビエ	ホタ ルイ	水稻	タイヌ ビエ	ホタ ルイ	水稻
1.2	5	5	5	1	5	5	0
1.4	5	5	5	0	5	4	-
2.1	5	5	5	0	5	5	0
3.8	5	5	4	3	5	5	0
3.22	5	5	5	4	5	5	0

	31				32		
3.23	5	5	5	1	4	5	0
4.8	5	5	5	4	5	5	0
5.29	5	5	5	4	5	5	3
5.33	5	5	5	4	5	5	4
6.20	5	5	5	2	5	5	0
6.31	5	5	4	0	5	4	0
7.13	5	5	3	0	5	5	0
8.1	5	5	3	0	3	3	0
9.17	5	5	3	0	4	4	0
比較1	5	2	0	0	0	0	0
比較2	5	2	0	0	1	0	0
比較3	5	0	0	0	-	-	-
比較4	5	0	0	0	-	-	-
比較5	5	0	0	0	-	-	-
比較6	5	0	0	0	-	-	-

上記表中、「-」は、未試験を示す。

【0127】

【試験例3】

畑作雑草発芽前処理

60cm3、深さ4cmの角型ポットにクレハ園芸培土を充填し、各種供試雑草及び作物の種子をそれぞれ播種し、約1cm覆土した。これらのポットに製剤例2に準じて調製した乳剤を用いて所定の薬量を均一に散布処理した。処理後、これらのポットを温室内において植物を生育した。処理後21日目に、各雑草に対する除草効果及び作物に対する薬害を、次に示す判定基準に従って調査を行なった。その結果を表11に示した。

【0128】なお、下記表中、BGはイヌビエ (barnyardgrass)、CRはメヒシバ (crabgrass)、FOはエノコログサ (foxtail)、JOはセイバンモロコシ (johnsongrass)、PAはオオクサキビ (panicum)、LAは*

*シロザ (lambsquarters)、PIはアオゲイトウ (pigweed) を、それぞれ示す。

20 【0129】(判定基準)

0:	生育抑制率	0-9%
1:	生育抑制率	10-19%
2:	生育抑制率	20-29%
3:	生育抑制率	30-39%
4:	生育抑制率	40-49%
5:	生育抑制率	50-59%
6:	生育抑制率	60-69%
7:	生育抑制率	70-79%
8:	生育抑制率	80-89%
9:	生育抑制率	90-99%
10:	生育抑制率	100%

【0130】

【表11】

化合物薬量 番号	BG	CR	FO	JO	PA	LA	PI	トウモロコシ	綿	大豆
1.2	2.0	8	9	-	7	10	9	10	0	0
1.4	2.0	10	10	10	10	10	5	9	2	0
3.8	2.0	10	10	10	10	10	2	9	3	0
3.23	2.0	10	10	-	9	10	0	7	0	0
4.8	2.0	8	7	9	9	10	10	10	0	0
5.29	2.0	10	10	-	10	10	10	10	0	0
5.33	2.0	7	7	-	7	10	10	10	0	0
6.20	2.0	10	10	-	10	10	9	10	0	0
6.31	2.0	10	9	10	9	10	10	10	0	0
9.17	2.0	10	10	10	10	10	9	9	0	0

上記表中、「-」は、未試験を示す。

【0131】

50 【試験例4】

畑作茎葉処理

60 cm³、深さ4 cmの角型ポットにクレハ園芸培土を充填し、各種供試雑草及び作物の種子をそれぞれ播種し、約1 cm覆土した。これらのポットを温室内において植物を生育した。各植物が2～3葉期に達した時（播種後10日）、これらのポットに、製剤例2に準じて調*

* 製した乳剤を用いて所定の薬量を茎葉部に均一に散布処理した。処理後14日目に、各雑草に対する除草効果及び作物に対する薬害の調査を行なった。その結果を表12に示した（判定基準及び略号は試験例3と同じ）。

【0132】

【表12】

化合物 番号	薬量 (kg/ha)	FO	JO	PA	PI	トウモロコシ	綿	大豆
3.8	2.0	10	9	7	10	0	2	1

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
A01N 43/78	101		A01N 43/78	101
43/80	101		43/80	101
43/828			C07D 417/12	261
C07D 417/12	261		261/08	
// C07D 261/08			261/10	
261/10			261/12	
261/12			A01N 43/82	102

(72) 発明者 本間 豊邦
滋賀県野洲郡野洲町野洲1041 三共株式会
社内 ※

※ (72) 発明者 天笠 正
滋賀県野洲郡野洲町野洲1041 三共株式会
社内